#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

## (43) 国際公開日 2004 年11 月4 日 (04.11.2004)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 2004/094808 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: F02F 3/00, F16J 1/01, B22C 9/22, B22D 30/00, C21D 6/00, 9/00, C22C 28/00, 38/14

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/004629

(22) 国際出願日:

2004年3月31日(31.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2003-097015 2003年3月31日(31.03.2003) JI

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立 金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒 1058614 東京都港区芝浦1丁目2-1 Tokyo (JP). 日野 自動車株式会社 (HINO MOTORS, LTD.) [JP/JP]; 〒 1918660 東京都日野市日野台3-1-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

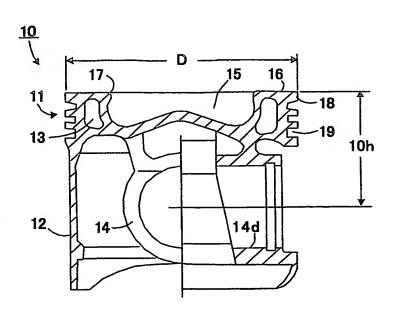
(75) 発明者/出願人 *(*米国についてのみ): 大塚 公輝 (OT-SUKA, Koki) [JP/JP]; 〒3214337 栃木県真岡市上高間 木3丁目20-15 Tochigi (JP). 遠藤 誠一 (ENDO, Seiichi) [JP/JP]; 〒3214338 栃木県真岡市大家台町40-1-B101 Tochigi (JP). 服部 高志 (HATTORI, Takashi) [JP/JP]; 〒9496437 新潟県南魚沼郡塩沢町中野317-3 Niigata (JP). 原 雅徳 (HARA, Masanori) [JP/JP]; 〒3214337 栃木県真岡市上高間木1-27-11 Tochigi (JP). 桂木 進 (KATSURAGI, Susumu) [JP/JP]; 〒8000353 福岡県京都郡苅田町尾倉上ノ原3905 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC.

/続葉有/

(54) Title: PISTON FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関用ピストン



(57) Abstract: A piston for an internal combustion engine, the piston made from integrally molded cast steel. The cast steel has a composition, in weight percent, of (a) not more than 0.8% of C, not more than 3% of Si, not more than 3% of Mn, not more than 0.2% of S, not more than 3% of Ni, not more than 6% of Cr. not more than 6% of Cu, 0.01-3% of Nb, with the balance being substantially Fe and unavoidable impurities, or (b) 0.1-0.8% of C, not more than 3% of Si, not more than 3% of Mn, not more than 0.2% of S, not more than 10% of Ni, not more than 30% of Cr, not more than 6% of Cu, 0.05-8% of Nb, with the balance being substantially Fe and unavoidable impurities.

(57) 要約: 一体的に鋳造された鋳鋼からなる内燃機関用ピストンであって、前記鋳鋼が、質量比で、(a)C: 0.8%以下、Si: 3%以下、Mn: 3%以下、S: 0.2%以下、Ni: 3%以下、Cr: 6%以下、Cu: 6%以下、Nb: 0.01~3%、残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる組成を有するか、(b)C: 0.1~

0.8%、Si:3%以下、Mn:3%以下、S:0.2%以下、Ni:10%以下、Cr:30%以下、Cu:6%以下、Nb:0.05~8%、 残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる組成を有する内燃機関用ピストン。

## WO 2004/094808 A1



CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, — 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受 領の際には再公開される。

> 2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

### 明細書

### 内燃機関用ピストン

5

15

20

25

#### 発明の分野

本発明は、自動車用エンジン、特にディーゼルエンジン等に好適な内燃機関 用ピストン及びその製造方法に関する。

## 10 背景技術

自動車用エンジンの燃焼温度及び圧力は、高出力化及び低燃費化を図るため、益々上昇する傾向にある。そのため、特にディーゼルエンジン用ピストンでは、高温耐力、高温剛性、耐熱亀裂性等の耐熱性や、高出力化及び低燃費化を得るための軽量化が求められている。さらに例えば、ピストンのスカート部とシリンダライナとの間、ピストンのピンボス部とピストンピンとの間、ピストンのリング溝とピストンリングとの間等の摺動部位において、異常摩耗、カジリ、焼付き等が生じないように、耐摩耗性、耐焼付性、低熱膨張性等の特性の向上が要求されている。特に耐焼付性(「耐スカッフィング性」又は「耐スコーリング性」とも云われる)が低いと、ピストンや相手部材の表面に傷が付き、摩耗が助長されるばかりか、カジリや焼付きに至ることもある。そのため、耐焼付性はピストンにとって極めて重要な特性である。

従来ディーゼルエンジン用ピストンには、軽量化を目的に、JIS AC8A 等のアルミニウム合金が用いられていた。しかし、アルミニウム合金からなるピストンでは、熱的及び機械的な耐久温度が 350℃程度と低く、また熱膨張量も大きいので、焼付きやカジリが発生しやすいといった問題がある。そのため、最近アルミニウム合金の代わりに、約 400℃までの耐久性が比較的高く、かつ組織内の黒鉛による自己潤滑性により耐焼付性が良好な球状黒鉛鋳鉄が採用されるようになった(例えば特開平 10-85924 号参照)。

しかしながら、球状黒鉛鋳鉄製ピストンは十分な延性を有するものの、ピス

トン温度が 450℃以上になると耐熱性が不足し、熱的機械的負荷の繰返しにより リップ等に熱亀裂が発生するという問題がある。また 15 MPa 程度の燃焼圧力 までは、黒鉛による自己潤滑性により比較的良好な耐焼付性を発揮するが、20 MPa以上に上昇すると、黒鉛潤滑による耐焼付性が満足できなくなるとともに、 高温耐力及び高温剛性が低下し、シリンダライナ等の相手部材との強い接触に よりピストン及び相手部材の摩耗が進行してブローバイが大きくなり、また片 当り等に起因して、カジリ、焼付き、破損といった不具合が生じ、エンジン性 能を損なうおそれがある。

5

15

20

25

軽量化を狙って、球状黒鉛鋳鉄製ピストンを薄肉にしようとすると、高温剛 10 性が低くなり過ぎ、リップの他にピンボス部、スカート部等でも亀裂が発生するおそれがある。そのため、球状黒鉛鋳鉄製ピストンでは大幅な軽量化には限 界がある。

米国特許第 5,136,992 号は、燃焼温度及び圧力の上昇に対応するため、ピストンのピンボス部を含む頭部とスカート部とを別に製作し、一体的に組み立てたピストンを提案している。図 9 はそのピストン 100 の一例の断面図である。ピストン 100 は、燃焼室 105、頂面 106 及び燃焼室 105 の開口縁(リップ)107を有する頭部 101 と、スカート部 102 と、トップランド 108 と、ピストンリングが装着されるリング溝 109 と、ピンボス部 104 と、オイルが循環して燃焼室105を冷却するクーリングチャンネル又はギャラリーと呼ばれる冷却空洞部 103とを有する。100h はピン孔中心から頂面 106 までの寸法のコンプレッションハイトを表す。

頭部 101 及びピンボス部 104 は、高い耐熱性を有するために、重量比で、 $C:0.32\sim0.45\%$ 、 $Si:0.4\sim0.9\%$ 、 $Mn:1.0\sim1.8\%$ 、P:0.035%以下、S:0.065%以下、 $V:0.06\sim0.15\%$ 、残部: Fe からなる析出硬化したフェライトーパーライト組織の鍛鋼からなり、スカート部 102 はアルミニウム等の軽合金からなる。このような構成により、従来の  $Fe_{bAl}Cr_{42}Mo_4$ 合金(JIS SCM440 相当)より低コストで製造できると記載されている。

しかしながら、鍛鋼ピストン 100 は高温剛性に優れているものの、組織中に自己潤滑性を有する黒鉛が存在しないため、燃焼圧力が 20~25 MPa に上昇す

ると、耐焼付性及び耐摩耗性が不足するおそれがある。また鍛造法で製造されるために、硫化物や非金属介在物が鍛造時の主変形方向に(鍛流線に沿って) 細く伸ばされ、これが起点となって高い熱的機械的負荷下で燃焼室 105 のリップ 107 等に熱亀裂が発生するおそれがある。

また頭部 101 とスカート部 102 との組み立て工程が必要であるので、製造コストが高いという問題もある。さらに冷却空洞部 103 を加工するためにバイトを挿入するスペースが必要であり、コンプレッションハイト 100 h を大きくせざるを得ないので、コンパクト化が難しい。さらに鍛造法では冷却空洞部 103 を含むピストンを一工程で一体的に製造することができないため、冷却空洞部 103 の加工工程と、空洞部 103 を塞ぐ蓋 f を固着する工程等が必要であり、製造コスト上昇の原因となる。

5

10

15

20

25

日本国特許第 2,981,899 号は、耐摩耗性及び耐焼付性を向上させるために表面を窒化して使用されるピストンリング材であって、重量%で、C:0.6~1.1%、Si:2.0%以下、Mn:2%以下、Cr:10.0~18.0%、Mo及び/又はW(Mo+1/2W):0.5~4.0%、V及び/又はNb(V+1/2Nb):0.05~2.0%、Ni:2.5%以下、Co:12%以下、Ni+Co:0.5%以上、P:0.015%以下、S:0.005%以下、O:30 ppm 以下、残部:Fe 及び不可避的不純物からなり、硫酸雰囲気中で腐蝕摩耗特性及び疲労特性に優れたピストンリング材を提案している。V及びNb は結晶粒を微細化して靭性を向上させるだけでなく、炭化物を形成して耐摩耗性及び耐焼付性を向上させ、また焼戻し軟化抵抗を向上させると記載されている。

しかしながらピストンリングは幅の狭い板材をリング状に加工したもので、 Cr 炭化物を多量に含有する鋼材でも容易に作製することができる。ところがピストンのように複雑形状で加工量の多い一体鋳造品を製造しようとしても、鋳造及び加工が困難なために製造歩留りが低く、あるいは膨大なコストと工数がかかる等の問題がある。そのため、上記ピストンリング材からピストンを一体的に鋳造することは極めて困難である。さらに上記ピストンリング材はピストンに必要なレベルの高温耐力、高温剛性、耐熱亀裂性等の耐熱性、及び耐焼付性等を兼備していないので、一体鋳造ピストンに使用することはできない。

特にディーゼルエンジン用ピストンでは、燃焼温度の上昇に伴ってピストン温度が 450~500℃程度に上昇し、燃焼圧力が 20 MPa~25 MPa 程度に上昇すると予想されている。このためピストンには、このような高温高圧に耐える耐熱性を有することが要求される。しかも、熱的機械的負荷の高い条件での摺動中に、シリンダライナ、ピストンピン、ピストンリング等の相手部材との接触によりカジリや焼付き等が生じないように、高い耐焼付性が要求される。さらにエンジンの高出力化及び低燃費化を図るため、ピストンの往復運動時の慣性力の低減、ピストンの軽量化、摩擦の低減、エンジンの騒音低減、エンジンルームの小型化等の要求もある。そのためピストンの薄肉化、コンプレッションハイトの低減等が望まれてきている。

その上、ピストンには、熱的機械的負荷の高い状況で使用しても振動や衝撃によって亀裂や割れを発生しないように、高い強度と延性を有することが要求される。特に亀裂や割れを発生させないために、延性はエンジン内での使用に際して要求されるだけでなく、生産工程や組み付け工程等でも要求される。一般に常温以下の低温における延性は常温伸びで代表される。

#### 発明の目的

5

10

15

20

25

従って、本発明の目的は、良好な常温伸びを有するとともに、ピストン温度 が 450℃以上、燃焼圧力が 20 MPa 以上に上昇しても使用可能なように高い高 温耐力、高温剛性及び耐熱亀裂性とを有し、かつ耐焼付性にも優れた自動車用 エンジン、特にディーゼルエンジン等に好適な内燃機関用ピストンを提供する ことである。

本発明のもう一つの目的は、かかる内燃機関用ピストンを製造する方法を提供することである。

## 発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、耐熱性、耐食性、耐摩耗性を有する鋳鋼を 一体的に鋳造したピストンは、450℃以上のピストン温度及び 20 MPa 以上の燃 焼圧力という過酷な条件でも十分な高温耐力、高温剛性、耐熱亀裂性及び耐焼

付性を発揮し、また軽量化が可能であることを発見し、本発明に想到した。 本発明の内燃機関用ピストンは一体的に鋳造されていることを特徴とする。 すなわち、本発明の内燃機関用ピストンは、頭部と、ピンボス部と、スカート 部とが一体的に鋳造されている。一体的に鋳造された内燃機関用ピストンは冷 却空洞部を有するのが好ましい。内燃機関用ピストンはディーゼルエンジンに

好適であり、特に頭部に燃焼室を有し、前記燃焼室の近傍に冷却空洞部が形成されているのが好ましい。

5

25

本発明の内燃機関用ピストンを形成する第一の鋳鋼は、質量比で、C:0.8%以下、Si:3%以下、Mn:3%以下、S:0.2%以下、Ni:3%以下、Cr:6%以10 下、Cu:6%以下、Nb:0.01~3%、残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる組成を有するのが好ましい。より好ましい組成は、質量比で、C:0.1~0.55%、Si:0.2~2%、Mn:0.3~3%、S:0.005%超で0.2%以下、Ni:1%以下、Cr:3%以下、Cu:1~4%、Nb:0.1~3%、残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる。

本発明の内燃機関用ピストンを形成する第二の鋳鋼は、質量比で、C:0.1~0.8%、Si:3%以下、Mn:3%以下、S:0.2%以下、Ni:10%以下、Cr:30%以下、Cu:6%以下、Nb:0.05~8%、残部実質的にFe 及び不可避的不純物からなる組成を有するのが好ましい。より好ましい組成は、質量比で、C:0.1~0.55%、Si:0.2~2%、Mn:0.3~3%、S:0.05~0.2%、Ni:0.5~6%、Cr:206~20%、Cu:1~4%、Nb:0.2~5%、残部実質的にFe 及び不可避的不純物からなる。C、Ni 及び Nb の含有量は 0.05<(C%+0.15Ni%-0.12Nb%) ≤0.8の要件を満たすのが好ましい。基地組織のオーステナイト相は鋳鋼組織全体の 30%未満であるのが好ましい。

本発明の内燃機関用ピストン用の第一及び第二の鋳鋼はさらにV及び/又は Ti を 0.5 質量%以下含有するのが好ましい。第一及び第二の鋳鋼はいずれもさ らに、Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種を 0.04 質量%以下含有するのが好ましい。

第一の鋳鋼には、鋳造後 850℃以上に保持した後に空冷する熱処理を施すのが 好ましい。また第二の鋳鋼には、鋳造後 450℃以上に保持した後に空冷する熱処

理を施すのが好ましい。第二の鋳鋼には、鋳造後 1000℃以上に保持した後に急 冷し、次いで450℃以上に保持した後に空冷する熱処理を施すのがより好ましい。

鋳鋼としては、(1) 基地組織が  $\alpha$ -フェライト相及びパーライト相からなる鋳鋼 (以下、単に「 $\alpha$ -P 系鋳鋼」という)、及び(2)基地組織が  $\delta$ -フェライト相及びマルテンサイト相からなり、オーステナイト相が 30%未満の鋳鋼(以下、単に「 $\delta$ -M系鋳鋼」という)を使用するのが好ましい。特にディーゼルエンジン用ピストン等の過酷な熱的機械的負荷に耐えるには、 $\delta$ -M系鋳鋼を用いるのが好ましく、 $\delta$ -M系鋳鋼としては、具体的には析出硬化型ステンレス鋳鋼である SCS24 (JIS) や、析出硬化型ステンレス鋼である SUS630 (JIS) (通称 17-4PH) のような耐熱性、耐食性、耐摩耗性を有する材料をベースに、耐焼付性を有するように組成を修正した鋳鋼が好ましい。

5

10

15

20

25

ニアネットシェイプに一体鋳造することにより、構成部分の組み立てや接合が不要となるだけでなく、加工代を少なくできる。このため、冷却空洞部の加工や空洞部の蓋の取付け及び頭部とスカート部との組立てが必要な米国特許第5,136,992号に記載の組立式鍛造ピストンより、製造コストが著しく低いという利点を有する。また一体鍛造ピストンでは、冷却空洞部を加工するのに加工スペースが不要となり、コンプレッションハイトを低くできるので、ピストンの軽量化とコンパクト化が可能となる。ピストンの構成部分となる頭部と、ピンボス部と、スカート部とを含めて鋳造で一体に形成すれば、冷却空洞部を必要としないガソリンエンジン用のピストンとして使用できる。さらに冷却空洞部を含めて鋳造一体に形成すれば、ディーゼルエンジン用ピストンとして好適である。特にピストンの頭部に燃焼室を有し、燃焼室の近傍に冷却空洞部が形成されている直噴型のディーゼルエンジン用ピストンとして最適である。

高温耐力、高温剛性、耐熱亀裂性と同時に、さらに加えて、常温伸びを確保するとともに、耐焼付性を兼備するには、組織中の共晶炭化物を面積率で1~35%とする。共晶炭化物は硬度が高いことから、組織中の共晶炭化物を、面積率で1~35%とすることで、ピストンに含まれる高硬度な共晶炭化物が、例えば、シリンダライナ材に含まれるステダイト、ピストンリング材に含まれるCr炭化物、ピストンピン材の表面の浸炭焼入れによるマルテンサイト等相手部材に含まれ

る高硬度な相からのピストンへの攻撃性を緩和させる。また適量の共晶炭化物を含むことで、比較的凝着性の高いマトリックス相(即ち、基地組織)の面積率が減少するので、ピストンと相手部材とのマトリックス相同士の凝着を抑制して耐焼付性を向上できる。上述の効果は共晶炭化物の面積率 1%以上で得られるが、これが 35%を超えると、共晶炭化物が高硬度のため、かえって相手部材への攻撃性が増加して相手部材の摩耗を進行させるとともに耐焼付性が低下し、また延性が低下する。このため組織中の共晶炭化物の面積率は 1~35%に規定する。なお、面積率とは、視野の全測定面積に占める共晶炭化物の総面積の割合(百分率)をいう。

5

また組織中の共晶炭化物が、組織中に一様で均一に分散した状態ではなく、 10 共晶炭化物とマトリックス相(基地組織)との集合体である共晶コロニーを形 成して、この共晶コロニーが分散して存在することで、延性を大きく損なわず に、耐焼付性を向上させることができる。共晶コロニーとは、図5に模式的に 示すように、マトリックス相53中に微細な共晶炭化物51が密集して晶出し、 共晶炭化物 51 とマトリックス相 53 とがひとかたまりの集合体の形態で存在す 15 るものをいう。共晶炭化物は硬度が高いことから、前述したとおり、耐摩耗性 確保と耐焼付性向上に寄与するが、さらにこれが共晶コロニーとして、かつ組 織中に分散して存在すると耐焼付性が一層向上する。すなわち、ピストンとし て使用した場合、相手部材との摺動により、共晶コロニー内における共晶炭化 物同士の間や、共晶コロニー同士の間に存在する比較的硬度の低い(軟らかい) 20 マトリックス相が優先的に凹状に摩耗する。この凹状の領域は、潤滑油等の油 だまりとして作用するので、ピストンの保油性が向上し、その結果、耐焼き付 き性が向上する。また通常、炭化物の増加は延性低下を招くが、炭化物が微細 な共晶炭化物としてマトリックス相に囲まれて存在することで延性の低下が大 25 幅に抑制される。

本発明のピストンは、相手部材として、例えばFC300 相当の高P(リン)片 状黒鉛鋳鉄からなるシリンダライナとの摺動においては、ピストンに含まれる 共晶炭化物がシリンダライナ組織中に存在する高硬度なステダイトの攻撃性を 緩和してピストンに傷がつくのを防ぎ耐摩耗性が確保され、同時に上述の保油

性が向上することによる相乗効果により、耐焼き付き性に優れたものとなる。 また相手部材として、例えば浸炭焼入れした CrMo 鋼もしくは Cr 鋼からなるピストンピンとの摺動においては、ピストンに含まれる共晶炭化物がピストンピンに含まれる高硬度な浸炭相によるピストンの摩耗を抑制して、耐摩耗性と耐焼き付き性の優れたピストンとなる。

本発明の内燃機関用ピストンにおいては、前記共晶炭化物の平均円相当径が、3 μm 以下であるのが好ましい。共晶炭化物の平均円相当径を3 μm 以下とすることで、共晶炭化物の切り欠き感度を低下させ、ピストンを加工する際の被削性を確保し、延性を大きく低下させない。さらに共晶炭化物の脱落によるアブレシブな摩耗を抑制する効果により、耐焼付性をより一層向上することが可能となる。なお、共晶炭化物の平均円相当径とは、共晶炭化物の面積を同一の面積を有する円に換算したときの円(疑似円)の直径の平均値をいう。

また前記共晶コロニーは、1つ(ひとかたまり)の共晶コロニーの面積が50 μm²以上のものの数が、組織断面積1 mm²中(即ち、単位平方ミリ面積当たり)にて10個以上であるのが好ましい。組織中の共晶コロニーの大きさと、その単位面積当たりの数を上記のように規定することで、ピストン自体の耐摩耗性と保油性、相手部材への攻撃性等のバランスが適正に保たれて、ピストンの耐焼付性をより一層向上できる。

なお、共晶炭化物を生成するには、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taといった IVa 族、Va族の元素を含有すればよい。これらの元素はCと結合して共晶炭化物を 微細化するとともに、共晶炭化物をマトリックス相に囲まれた集合体の形態、 すなわち、共晶コロニーとして晶出させ、耐焼付性、耐摩耗性向上に寄与する。 このうち特に共晶炭化物が、Nb炭化物 (NbC) を含めば、耐焼付性、耐摩耗性 の向上に加えて、後述する作用効果により、鋳造性の改善や被削性の確保が促 進されより好ましい。

## 図面の簡単な説明

5

10

15

20

25

- 図1は本発明のピストンを示す断面図である。
- 図2は実施例41の金属組織顕微鏡写真(100倍)である。

図3は比較例5の金属組織顕微鏡写真(100倍)である。

図4は実施例41の金属組織顕微鏡写真(400倍)である。

図5は共晶炭化物と共晶コロニーの模式図である。

図6は熱亀裂試験装置の模式図である。

5 図7は往復動摩擦摩耗試験の模式図である。

図8はピンオンディスク試験の模式図である。

図 9 は別に製作したピンボス部を含む頭部とスカート部とを組み立てた従来 のピストンを示す断面図である。

## 10 発明を実施するための最良の形態

- [1] 鋳鋼の組成
- (A) 第一の鋳鋼 (a-P 系鋳鋼)
- (1) C: 0.8%以下

Cは、共晶炭化物を生成させるとともに、凝固温度を低下させ、溶湯の流動性、すなわち鋳造時の湯流れ性を向上する等鋳造性を良好にする。この効果は、ピストンを薄肉で鋳造する場合に非常に重要である。しかし、Cが 0.8%を超えると共晶炭化物の面積率が 35%を超えて多量に晶出したり、Cr 等の析出炭化物が増加して、かえって耐焼付性と延性が低下するとともに、相手部材への攻撃性が強くなる。したがって、Cは 0.8%以下である。C の含有量は好ましくは 0.1~0.6%であり、より好ましくは 0.3~0.55%である。

(2) Si: 3%以下

Si は、溶湯の脱酸剤としての役割を有し、COガス等に起因するガス欠陥を防止する等鋳造性を確保する。Si が 3%を超えると、耐熱衝撃性、被削性を低下させる。したがって、Si は 3%以下、好ましくは 0.2~2%である。

25 (3) Mn: 3%以下

Mn は、溶湯の脱酸作用及び非金属介在物を生成して被削性を改善する。しかし Mn が 3%を超えると靭性が低下するので、Mn は 3%以下、好ましくは 0.3  $\sim 3\%$ 、より好ましくは  $0.3\sim 2\%$ とする。

(4) Ni: 3%以下

Ni は、ピストン温度が 450℃以上に上昇しても、高温耐力、高温強度の低下を抑え、かつ高温剛性を確保することで、ピストンの精密に加工した寸法精度を保ち、摩耗、ブローバイ、カジリ、焼付き、破損といった不具合を防止する。このような作用を有する Ni の含有量は 3%以下であり、好ましくは 1%以下である。

#### (5) Cr:6%以下

5

10

15

20

25

Cr は基地組織を強化して高温耐力を高める作用を有する。またピストン表面に不働態皮膜を形成して、ピストン内部の基地組織が直接相手部材に触れる機会を減ずる。しかし6%を超えると鋳鋼の被削性を低下させるため、Cr は6%以下とする。Cr の含有量はより好ましくは4%以下であり、特に3%以下である。

### (6) Cu:6%以下

Cu は、基地組織中に微細に析出して、自己潤滑性を高め、焼付きを防止する。 しかし、6%を超えると高温剛性と延性を低下させるため、Cu は6%以下とする。 Cu は好ましくは  $1\sim4\%$ である。

#### (7) Nb: $0.01 \sim 3\%$

Nb は C と結合して、微細な共晶炭化物(NbC)を共晶コロニーの形態で晶出させ、ピストンの耐焼付性及び耐摩耗性を高める。さらに鋳造時の湯流れ性を改善するとともに、凝固収縮により生ずる引け巣、割れ(熱間亀裂)等の鋳造欠陥を防止する等鋳造性を向上する。また Nb は Cr 炭化物等の析出型の粗大炭化物の生成を抑制するので、延性低下や相手部材への攻撃性の増加を抑えるとともに、加工時の被削性を確保する。さらに共晶炭化物のほかに、炭窒化物を形成してパーライトを強化する作用がある。上記の効果を得るには、0.01%以上の Nb が必要である。一方、3%を超えると、共晶炭化物の面積率が35%を超え、かえって耐焼付性と延性の低下や相手部材への攻撃性の増加を招くとともに、耐熱亀裂性及び被削性を低下させる。したがって、Nb は0.01~3%とする。Nb は好ましくは0.1~3%、より好ましくは0.2~3%である。

#### (8) S: 0.2%以下

Sは、Mn、Cr と硫化物を生成して耐熱亀裂性を向上するとともに、S 系介在

物を生成して鋳鋼の被削性を改善する作用を有する。しかし、S が 0.2% を超えると、S 系介在物が過剰となり、耐熱亀裂性が悪化する。硫化物と S 系介在物とをバランスよく生成させて、適切な耐熱亀裂性及び被削性を両立させるには、S は 0.2% 以下、好ましくは  $0.005\sim0.2\%$ 、より好ましくは  $0.03\sim0.2\%$  である。

5 (9) Mo:5%以下

Mo は、高温強度を上昇させるため 5%以下、好ましくは 1%以下とする。

(10) Co:5%以下

Coは、基地組織に固溶して高温耐力、高温強度、高温剛性を改善するため 5%以下、好ましくは 3%以下とする。

10 (11) Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種: 0.04%以下

Al、Mg 及び Ca は、溶湯の脱酸剤としての効果があり、また被削性に効果のある硫化物の核として作用し、これを微細に分散する効果を有するため、含有させることができる。一方、これらを過剰に含有させると非金属介在物として基地組織中に残留し、耐熱亀裂性を低下させる。したがって、必要に応じて Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種を 0.04%以下含有させることができる。

(12) その他の元素

15

20

25

Ti、Zr、Hf、V、Ta 等の I V a 族、V a 族の元素も Nb と同様の効果を有する。 V 及び Ti の含有量はそれぞれ 0.5%以下であるのが好ましい。またWは 5%以下含有しても良く、B は 0.05%以下含有しても良く、N は 0.1%以下含有しても良い。

- (B) 第二の鋳鋼 (δ·M系鋳鋼)
- (1)  $C: 0.1 \sim 0.8\%$

第一の鋳鋼の場合と同様に、C は共晶炭化物を生成させるのに必須で、鋳造性を良好にする作用を有する。しかし、C が 0.8%を超えると共晶炭化物の面積率が 35%を超えて多量に晶出したり、Cr 等の析出炭化物が増加して、かえって耐焼付性と延性が低下するとともに、相手部材への攻撃性が強くなる。したがって、C の含有量は  $0.1\sim0.8\%$ であり、好ましくは  $0.1\sim0.55\%$ であり、より好ましくは  $0.1\sim0.4\%$ である。

(2) Si: 3%以下

第一の鋳鋼と同じ理由により、Si は 3%以下であり、好ましくは 0.2~2%である。

(3) Mn: 3%以下

第一の鋳鋼と同じ理由により、Mn は 3%以下であり、好ましくは 0.3~3%で ある。

(4) Ni:10%以下

第一の鋳鋼と同じ理由により、Ni は好ましくは 0.5~6%である。

(5) Cr: 30%以下

Cr は、ピストン表面に不働態皮膜を形成して、ピストン内部の基地組織が直接相手部材に触れる機会を減ずる。また Ni や Cu との組合せで基地組織をマルテンサイトにしてピストンの強度を高める作用を有する。30%以上含有しても効果の程度は変わらず、合金コストが上昇して不経済なほか、C との析出炭化物が増加して、延性や加工時の被削性の低下や相手部材への攻撃性の増加を招くことから30%以下とする。Cr は好ましくは6~20%である。

15 (6) Cu: 6%以下

Cu は基地組織中に微細に析出して、自己潤滑性を高め、焼付きを防止する。しかし、6%を超えると高温剛性と延性を低下させるため、Cu は 6%以下とする。Cu は好ましくは  $1\sim4\%$ である。

(7) Nb:  $0.05 \sim 8\%$ 

20 Nb は C と結合して、微細な共晶炭化物(NbC)を共晶コロニーの形態で晶 出させ、ピストンの耐焼付性、耐摩耗性を高める。さらに鋳造時の湯流れ性を 改善するとともに、凝固収縮により生ずる引け巣、割れ(熱間亀裂)等の鋳造 欠陥を防止する等鋳造性を向上する。また Nb は Cr 炭化物等の析出型の粗大炭 化物の生成を抑制するので、延性低下や相手部材への攻撃性の増加を抑えると 25 ともに、加工時の被削性を確保する。さらに NbC は高温耐力を向上する効果も 有する。このような効果を得るには、0.05%以上の Nb 含有量が必要である。一 方、8%を超えると、共晶炭化物の面積率が 35%を超え、かえって耐焼付性と延 性の低下や相手部材への攻撃性の増加を招くとともに、耐熱亀裂性及び被削性 を低下させる。したがって、Nb は 0.05~8%とする。Nb は好ましくは 0.2~5%、

より好ましくは0.2~3.5%とする。

(8) S: 0.2%以下

5

- (9) Mo:5%以下
- 10 第一の鋳鋼と同じ理由により、Mo は 5%以下であり、好ましくは 3%以下である。
  - (10) Co:5%以下

第一の鋳鋼と同じ理由により、Coは5%以下であり、好ましくは3%以下である。

- 15 (11) C、Ni 及び Nb の比率
- C、Ni 及び Nb の含有量は、0.05< (C%+0.15Ni%-0.12Nb%) ≤0.8 (質量比)の条件を満たすのが好ましい。ピストンを低コストに鋳造するためには、安価な原材料を用いることが必要である。原材料となるスクラップ材によっては、鋳造時の湯流れ性等、鋳造性の確保のために、高い C 量で鋳造せざるを得ない場合もある。δ·M系鋳鋼においては、C 量が多くなると Ms 点を低下させ、常温でオーステナイトが多量に残留して、高温耐力、高温剛性が得られない場合がある。NbC を生成させ、オーステナイト中の C 量を低下させ、結果として基地の Ms 点の低下を防ぐ作用のある Nb と、Ms 点の低下を招く Ni 量を、0.05 < (C%+0.15Ni%-0.12Nb%) ≤0.8 の範囲に制限することで、所望の高温耐力及び高温剛性が得られる。
  - (12) Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種: 0.04%以下

第一の鋳鋼と同じ理由により、Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種を 0.04%以下含有しても良い。

(13) その他の元素

Ti、Zr、Hf、V、Ta 等の I V a 族、V a 族の元素も Nb e 同様の効果を有する。 V 及び Ti の含有量はそれぞれ 0.5%以下であるのが好ましい。またWは 5%以下含有しても良く、B は 0.05%以下含有しても良く、N は 0.1%以下含有しても良い。

## 5 (14) 不可避的不純物

20

25

Pは原料から不可避的に混入するが靭性を低下させるので少ないほど好ましく、 具体的には 0.05%以下にするのがよい。

## [2] 内燃機関用ピストンの組織及び特性

鋳鋼は組織中の共晶炭化物が面積率で 1~35%であり、前記共晶炭化物が共晶 10 コロニー(共晶炭化物とマトリックス相の集合体)を形成した組織を有するのが好ましい。共晶炭化物の平均円相当径は 3 μm 以下であるのが好ましい。前記 共晶コロニーは、1 つの共晶コロニーの面積が 50 μm²以上のものの数が、組織 断面積 1 mm² 中に 10 個以上であるのが好ましい。前記共晶炭化物は Nb 炭化物を含むのが好ましい。

15 第一及び第二の内燃機関用ピストンにおいて、組織中の Mn、Cr の少なくとも 1 種を含む硫化物の面積率が 0.2~3.0%であり、全硫化物の数に対する円形度 0.7 以上の硫化物の数が 70%以上であるのが好ましい。

ピストンの部材として、耐熱性、耐食性、耐摩耗性を有する鋳鋼のなかから 材料を適切に選択することで、ピストン温度が 450℃以上と上昇し、燃焼圧力が 20 MPa 以上と上昇しても、十分な高温耐力、高温剛性、耐熱亀裂性とを備えた ピストンとなる。例えば、鋳鋼は球状黒鉛鋳鉄等に較べ、耐熱亀裂性が高いの で高温となる燃焼室やその近くのリップに熱亀裂が発生しにくく、また高温剛性が高いので軽量化のために主要部肉厚を薄肉にしても形状寸法を維持できる ので、摩耗、ブローバイ、カジリ、焼付き、破損といった不具合を生じにくく エンジン性能を損なうことがない。さらにピストンの軽量化やコンプレッションハイトを低くする等のコンパクト化により、エンジン全体の重量低減、エンジンの高出力化と低燃費化、エンジンの騒音低減、エンジンルームの小容量化 を図ることが可能となる。また共晶炭化物の面積率を規定することで十分な延性(常温伸び)が確保され、エンジンでの使用はもとより、部品としての生産

中、エンジンへの配置、組み付けの等取扱い最中に亀裂や割れを発生しない。 前記鋳鋼は、350℃から500℃の範囲において、350 MPa 以上の0.2%耐力、及び140 GPa 以上の縦弾性係数を有する。具体的には、350~500℃の範囲において、0.2%耐力は350℃で400 MPa 以上、450℃で350 MPa 以上、500℃で300 MPa 以上を確保するのが好ましい。また高温剛性の指標となる縦弾性係数はピストン温度450℃以上で100 GPa 以上を確保することが望ましい。このように高温での耐力と剛性とが確保されれば、その相乗効果により耐熱亀裂性も確保される。さらに延性の指標となる常温伸びは、実用上問題のないレベルとして3.0%以上を確保することができる。

10 低熱膨張性を示す指標である常温から 500℃までの平均線膨張係数は 10~16 ×10℃であるのが好ましい。これにより、片状黒鉛鋳鉄製のシリンダライナの平均線膨張係数 (20~480℃の温度範囲で 13.1×10℃) とほぼ等しくなって、常温から 450~500℃の温度域で使用してもピストンの外径とシリンダライナとのクリアランスを小さく、かつ適正に確保、維持できて、潤滑のためのオイル消費を少なくする。また燃焼ガスがピストン、ピストンリング、シリンダライナのクリアランスを通ってクランクケースへ吹き抜ける、いわゆるブローバイを低減してエンジンの出力を確保し、さらにピストン、ピストンリング、シリンダライナ間に生成された油膜を切ることなくこれらの部品の摩耗を抑制し、さらにエンジンの騒音を低減できる。

20 [3] 内燃機関用ピストンの製造方法

## (A) a-P 系鋳鋼ピストン

25

第一の内燃機関用ピストンの製造方法は、α·P 系鋳鋼を鋳造後、850℃以上に保持して空冷することを特徴とする。鋳放しのピストンでは、製品形状、方案配置、鋳型形状等の要因で、ピストン各部の凝固冷却速度がまちまちになる場合があるので、熱処理により材質を均一化し、耐摩耗性、硬度及び機械的性質を調整するのが好ましい。鋳造後850℃以上に加熱保持した後、空冷する焼準処理を施すことで、初析フェライトと緻密なパーライトの混合組織が得られ、ピストン材として必要な強度と耐摩耗性が確保できる。

加熱温度が850℃未満では完全にオーステナイト化しない。一旦、全組織をオー

ステナイト化するためには、850℃以上に加熱する必要がある。好ましい加熱保持温度は900~950℃である。

加熱保持時間は、ピストンのサイズ、形状等によって決まるので一概にいえないが、小型のピストンで 0.5 時間以上、大型のピストンで 1 時間以上である。

### 5 (B) δ-M系鋳鋼ピストン

10

15

25

第二の内燃機関用ピストンの製造方法は、6-M系鋳鋼を鋳造後、(a) 450℃以上に保持して空冷するか、(b) 1000℃以上に保持して急冷した後、450℃以上に保持して空冷することを特徴とする。ピストンは、使用中の材質変化により永久変形が生ずると、ブローバイや磨耗、焼付き又は破損といった不具合が生じ、エンジン性能を損なうので、材質変化は予め極小化しておく必要がある。このため、使用温度超の温度に保持して材質を安定化させることが有効である。具体的には、鋳造後、ピストンの使用温度である 450℃以上に保持して空冷する時効処理を施すのが好ましい。さらにこの時効処理に先立ち、鋳造後、1000℃以上に保持して急冷する固溶化処理を施しておけば、材料中の脆い炭化物(例えば Cr 炭化物)が固溶化し、靭性及び延性が確保されるのでより好ましい。

固溶化処理と時効処理とにおける加熱保持時間は、ピストンのサイズ、形状等によって決まるので一概にいえないが、小型のもので前者 0.5 時間以上、後者 2 時間以上、大型のものでは前者 1.5 時間以上、後者 4 時間以上を目安とする。本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限

20 定されるものではない。

## 実施例 1~20、比較例 1~4、従来例 1, 2

#### (1) サンプルの作製

表 1 は本実施例及び比較例に使用したサンプルの化学組成(質量%)を示す。 実施例  $1\sim20$  は、Cr 含有量が少ない  $\alpha$ -P 系鋳鋼(本発明の組成範囲内)からなるサンプルを示し、比較例  $1\sim4$  は本発明の組成範囲外の  $\alpha$ -P 系鋳鋼のサンプルを示す。比較例 1 は Nb の含有量が少なすぎる鋳鋼であり、比較例 2 は Nb の含有量が多すぎる鋳鋼であり、比較例 3 は S の含有量が多すぎる鋳鋼であり、比較例 4 は Nb の含有量が少なすぎて S の含有量が多すぎる鋳鋼である。また従

来例1は特開平10-85924号に開示された球状黒鉛鋳鉄(JIS FCD600)を使用した例であり、従来例2は米国特許第5,136,992号に開示された鍛造鋼を使用した例である。

実施例  $1\sim20$  及び比較例  $1\sim4$  の鋳鋼を 100 kg 高周波溶解炉(塩基性ライニング)で溶解した後、1550℃以上で取鍋に出湯し、直ちに 1500℃以上で1 インチソブロックに注湯した。実施例 16 及び 20 以外の実施例  $1\sim20$  の鋳鋼、及び比較例  $1\sim4$  の鋳鋼に対して、鋳造後  $850\sim1000$ ℃で 1 時間保持し、次いで空冷する焼準熱処理を施し、基地組織がフェライト相及びパーライト相からなるサンプルとした。

5

JIS FCD600 相当の球状黒鉛鋳鉄の従来例1については、100 kg 高周波溶解炉(酸性ライニング)で溶解し、1500℃以上で取鍋に出湯中に、Fe-75%Siと Fe-Si-4%Mg を用いたサンドイッチ法で球状化処理し、さらに注湯直前に、Fe-75%Siで2次接種を行い、1インチYブロックに注湯してサンプルとした。また米国特許第5,136,992号に開示された鍛鋼製ピストンに相当する組成を有する従来例2の鋳鋼は、真空溶解してインゴットに注湯し、次いでインゴットを1100℃で鍛伸した後、950℃から焼準熱処理を施してサンプルとした。

表 1

Ani > -	Fe 以外の化学組成(質量%)									
例 No.	С	Si	Mn	s	Ni	Cr	Cu	Nb	v	その他
実施例 1	0.09	0.16	0.22	0.003	0.01	0.02	0.02	0.01		•
実施例 2	0.11	0.25	0.32	0.006	0.04	0.09	0.03	0.11	-	<u>-</u>
実施例3	0.20	0.21	0.32	0.021	0.12	0.25	0.05	0.17	-	•
実施例 4	0.54	1.44	0.56	0.084	0.87	1.66	1.59	0.59		
実施例 5	0.55	1.95	1.97	0.147	0.98	2.93	3.66	2.46		
実施例 6	0.79	2.87	2.56	0.194	2.86	5.98	5.94	3.00	-	-
実施例7	0.20	0.55	2.86	0.030	0.50	0.10	0.11	0.06	-	•
実施例8	0.31	0.87	1.52	0.033	0.11	0.08	1.10	0.10		-
実施例 9	0.55	2.47	0.97	0.022	0.07	0.05	2.50	0.50	-	-
実施例 10	0.37	2.51	0.30	0.150	2.70	0.31	0.10	0.37	-	•
実施例 11	0.40	0.91	0.40	0.030	0.05	3.16	0.08	0.48	-	-
実施例 12	0.41	2.36	0.68	0.022	0.05	5.99	0.01	0.12	-	-
実施例 13	0.30	0.65	0.65	0.033	0.11	0.08	5.80	0.05	-	-
実施例 14	0.35	0.80	1.98	0.022	0.08	0.03	0.08	0.04	0.12	Ti: 0.008
実施例 15	0.42	0.68	1.01	0.040	0.08	0.10	0.03	0.31	0.03	Ti: 0.004
実施例 16*	0.42	0.68	1.01	0.040	0.08	0.10	0.03	0.31	0.03	Ti: 0.004
実施例 17	0.40	0.89	0.41	0.120	0.10	0.10	0.12	0.06		Mo: 1.69
実施例 18	0.46	0.76	0.33	0.132	0.09	0.12	0.09	0.06	-	Co: 2.52
実施例 19·	0.43	0.61	1.01	0.020	0.10	0.03	3.70	0.20	-	Al: 0.021
実施例 20*	0.43	0.61	1.01	0.020	0.10	0.03	3.70	0.20	-	Al: 0.021
比較例1	0.41	0.80	1.00_	0.020	0.11	0.10	0.12	0.005	-	
比較例 2	0.38	0.85	0.98	0.019	0.12	0.15	0.12	3.22	-	•
比較例3	0.45	0.87	1.10	0.211	0.11	0.05	0.05	0.04		-
比較例 4	0.57	0.55	1.75	0.209	0.03	0.03	0.03	0.005	0.50	-
従来例1	3.70	2.23	0.35	0.006	0.03	0.02	0.67			Mg: 0.042
従来例2	0.41	0.65	1.17	0.030	0.10	0.11	0.11	<u> </u>	0.08	•

注:\*熱処理なし。

## (2) 共晶炭化物及び共晶コロニーの解析

5 得られた各サンプルの金属組織を観察して、共晶炭化物及び共晶コロニーに ついて解析した。各サンプルから切り出した試験片を樹脂に埋め込み、エメリー

紙で#1000番まで研磨し、さらに  $15 \mu m$ 、 $9 \mu m$ 、 $3 \mu m$ 、 $1 \mu m$  のダイヤモンド 粒子による研磨及びコロイダルシリカによる仕上げ研磨を順次行った後、観察 面をナイタール腐食液でエッチング処理した。

画像解析装置 (旭化成 (株) 製、商品名 I P-1000) を用いて、倍率 200 倍で、 30396.6 μm² の任意の 5 視野について、共晶炭化物の面積率 (%) 及び平均円 相当径(μm)を測定した。共晶炭化物の面積率は、各視野内の共晶炭化物の面積 の合計を、全視野面積 (30396.6 μm²) で割った値を 5 視野で平均した値である。 なお、非金属介在物は共晶炭化物の面積率と平均円相当径の測定対象から除外した。 結果を表 2 に示す。

10 面積 50 μm²以上の共晶コロニー数については、まず研磨、腐食したサンプルを、光学顕微鏡により倍率 100 倍で任意の 5 視野を撮影した。得られた顕微鏡写真から、10 μm 以下に接近又は接触した複数の共晶炭化物の集まりを 1 つの共晶コロニーと定義する。共晶コロニーの面積は、図 5 の模式図で示すように、共晶コロニー52 を囲む包絡線 L を引き、この包絡線 L によって囲まれる面積と定義する。共晶炭化物 51 が小さくて不明瞭な場合や、共晶炭化物 51 同士の距離が不明確な場合、観察部分を 100 倍以上に拡大して、その大きさや距離を判別した。次に、上記画像解析装置により面積 50 μm²以上の共晶コロニーの数を測定し、これを測定面積で割り、得られた値を 5 視野で平均し、単位面積(1 mm²)当たりの共晶コロニーの数を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 20 (3) 耐焼付性

25

5

各サンプルに対して、ピストンとピストンピンの摺動に相当する往復動摩擦 摩耗試験と、ピストンとシリンダライナの摺動に相当するピンオンディスク試 験を行い、耐焼付性を評価した。

#### (a) 耐ピン焼付き性

往復動摩擦摩耗試験は以下の手順で行った。まず各サンプルを 60 mm×20 mm×5 mm の板状試験片 71 に加工し、0.1~0.2 μm の平均表面粗さR a (JIS B 0601) に研磨した。図 7 に示すように、各板状試験片 71 を図示しない往復 運動働摩擦試験機((株)オリエンテック製、商品名AFT-15M型) に取り付けた。板状試験片 71 の表面に潤滑油(10W-30 相当)を矢印 76 に示す方向か

ら滴下した。相手材としてピストンピンに相当する高炭素クロム軸受鋼 SUJ2 (JIS G 4805) 製の直径 5 µm の球 72 を板状試験片 71 に 58.8 N のスラスト荷 重 75 で接触させた状態で、板状試験片 71 を 1 cm の摺動幅及び 1.6 秒の往復時間で矢印 74 に示す方向に往復摺動させ、摩擦力を測定した。摩擦力が 6.86N に達するまでの往復摺動回数(以下、「摩擦回数」という)を求め、以下の基準で耐ピン焼付き性を評価した。

◎: 摩擦回数が 400 回以上

〇:摩擦回数が 300 回以上 400 回未満

△:摩擦回数が 200 回以上 300 回未満

10 ×:摩擦回数が 200 回未満

5

15

20

25

### (b) 耐ライナ焼付き性

ピンオンディスク試験は図8に装置で実施した。ピンオンディスク試験装置は、試験片を保持する円盤状ホルダ82と、円盤状ホルダ82に対向して配置された相手材に相当する材質からなるディスク83と、試験片にスラスト荷重85をかけるために円盤状ホルダ82に設けられた手段(図示せず)と、ディスク83を矢印84方向に回転させる手段(図示せず)とを有する。

各サンプルを 5 mm×5 mm×10 mm の角柱形状に機械加工し、表面粗さ 0.5 μmR a 以下に仕上げたピン試験片 81 を作製した。ディスク 83 は直径 80 mm×厚さ 12 mm で、F C300 相当の高 P (リン) 片状黒鉛鋳鉄により形成した。円盤状ホルダ 82 に取り付けた 4 個のピン試験片 81 をディスク 83 に接触させ、試験片 81 とディスク 83 の接触面に潤滑油(10W-30 相当)を矢印 86 の方向から滴下した。この状態でディスク 83 を回転させ、スラスト荷重 85 を段階的に増大させた。スラスト荷重 85 はピン試験片 81 とディスク 83 の接触面の面圧であり、ディスク 83 の回転速度は摺動速度である。下記(1) ~(7) の条件でピンオンディスク試験を実施した。

(1) 試験開始面圧: 15 kgf/cm<sup>2</sup>

(2) 試験終了面圧: 500 kgf/cm<sup>2</sup>

(3) 面圧力増加間隔: 5 kgf/cm<sup>2</sup>づつ上昇

5

- (4) 各面圧での荷重保持時間:1 min
- (5) ディスク摺動速度: 2 m/s
- (6) 潤滑油油温:10℃ (粘度グレード100)
- (7) 潤滑油供給条件:試験開始面圧で10 cm³/min の速度で1分間供給した後、供給を停止した。

ピン試験片 81 及びディスク 83 の一方に損傷が発生した時点での荷重を焼付き荷重 (kgf) とし、以下の基準で耐ライナ焼付き性を評価した。

- ◎: 焼付き荷重が 120 kgf 以上
- 〇:焼付き荷重が 100 kgf 以上 120 kgf 未満
- 10 Δ:焼付き荷重が 80 kgf 以上 100 kgf 未満
  - ×:焼付き荷重が80kgf未満

往復動摩擦摩耗試験及びピンオンディスク試験の結果を表2に示す。

表 2

/al NI	供晶炭化物 例 No.		共晶コロ	耐ピン焼	付性	耐ライナ焼付性		
אין INO	面積率 (%)	平均円相 当径(µm)	二一数 <sup>(1)</sup>   (個/ mm²)	摩擦回数 (回)	評価	焼付き荷重 (kgf)	評価	
実施例 1	0.1	0.1	3	300	0	101	0	
実施例 2	0.2	0.2	3	305	0	105	0	
実施例3	0.3	0.3	3	310	0	110	0	
実施例 4	6	1.6	30	521		125	0	
実施例 5	10.0	1.7	26	530	0	130	0	
実施例 6	15.0	2.0	12	510	0	120	0	
実施例7	1.0	0.9	8	318	0	115	0	
実施例8	1.4	1.0	12	350	0	119	0	
実施例 9	6.1	1.7	40	470	0	150	0	
実施例 10	4.7	1.7	35	471	0	140	0	
実施例 11	5.4	1.7	38	450	0	140	0	
実施例 12	1.7	1.1	10	330	0	130	0	
実施例 13	1.0	0.8	10	340	0	110	0	
実施例 14	0.7	0.8	5	385	0	125	0	
実施例 15	4.5	1.6	34	420	0	125	0	
実施例 16*	4.8	1.8	32	450	0	130	0	
実施例 17	1.1	1.1	10	370	0	125	0	
実施例 18	1.0	1.0	17	388	0	120	0	
実施例 19	4.1	1.3	32	411	0	135	0	
実施例 20*	4.3	1.6	30	421	0	137	0	
比較例1	0.0	-		253	Δ	98	Δ	
比較例 2	11.0	1.90	20	452	<u> </u>	120	0	
比較例 3	0.0			267	Δ	89	Δ	
比較例 4	0			263	Δ	100		
従来例1	0.0			289	Δ	102	Δ	
従来例2	0.0	048	- 0 巻	254	Δ	100		

注:(1)50 µm²以上の共晶コロニーの数。

表 2 から明らかなように、共晶炭化物の面積率は、実施例 1~3 及び 14 では

1%未満であるが、実施例 4~13 及び 15~20 では本発明の好ましい範囲(1~35%)内である。また共晶炭化物の平均円相当径については、実施例 1~20 はいずれも本発明の好ましい範囲(3 µm 以下)内である。単位面積当たりの面積50 µm²以上の共晶コロニーの数は、実施例 1~3、7 及び 14 以外の実施例では、本発明の好ましい範囲(10 個/mm²以上)内である。これに対して、比較例 2 以外はいずれも本発明の好ましい範囲外である。共晶コロニーの数が 10 個/mm²未満の鋳鋼では、組織中に共晶コロニーが多量に晶出し、分散せずに連結して粗大なコロニーが形成されていると考えられる。

表 2 から、往復動摩擦摩耗試験において実施例 1~20 はいずれも摩擦回数が 300 回以上と多く、優れた耐ピン焼付き性を有することが分かる。またピンオン ディスク試験において実施例 1~20 はいずれも焼付き荷重が 100 kgf 以上と大きく、優れた耐ライナ焼付き性を有することが分かる。これに対して、3.22 質量%と過剰の Nb を含有する比較例 2 の試験片は、耐ピン焼付き性及び耐ライナ焼付き性のいずれも優れていたが、耐熱亀裂性に劣っていた。またその他の比較例の試験片はいずれも耐ピン焼付き性及び耐ライナ焼付き性に劣っていた。

共晶炭化物の面積率及び平均円相当径、並びに単位面積当たりの 50 µm²以上の共晶コロニーの数が大きいほど耐焼付性(耐ピン焼付き性及び耐ライナ焼付き性)が大きくなる傾向が認められた。

(4) 硫化物

25

5

20 (a) 硫化物の面積率

各サンプルから切り出した試験片を樹脂に埋め込み、エメリー紙で#1000番まで研磨し、さらに 15 µm、9 µm、3 µm 及び1 µm のダイヤモンド粒子による研磨およびコロイダルシリカによる仕上げ研磨を順に行った。各試験片の研磨面を旭化成(株)製の画像解析装置(IP-1000)を用いて倍率 200 で観察し、各硫化物粒子を同じ面積の円に換算し、直径を求めた。直径が1.0 µm 以上の円に相当する硫化物粒子について、視野における面積率(%)を求めた。結果を表3に示す。

(b) 円形度 0.7 以上の硫化物の割合

硫化物の円形度は、上記と同じ試験片を画像解析装置で観察して得られた各

硫化物粒子の像から、 (4×π×硫化物粒子の面積) / (硫化物粒子の周囲長) 2 の式で算出した。これから、円形度が 0.7 以上の硫化物粒子の数を求め、それと全硫化物の数との比を計算して、円形度 0.7 以上の硫化物の割合(%)とした。 結果を表 3 に示す。

## 5 (5) 組織

オーステナイト率 ( $\gamma$ 率) は、Rigaku 製のX線応力測定装置(ストレインフレックス MSF-2M)を用いて、体積率(%)として測定した。結果を表 3 に示す。

## (6) 常温伸び

10 各サンプルから JIS Z 2201 に従って 4 号試験片を作製し、アムスラー引張試 験機で 25℃における常温伸び (%) を測定した。結果を表 3 に示す。

## (7) 高温耐力

15

各サンプルから切り出した試験片に対して、高温耐力として、JIS G 0567 の「鉄鋼材料及び耐熱合金の高温引張試験方法」に従って、350℃、450℃及び 500℃における 0.2%耐力(MPa)を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

<u> </u>	硫化物の	円形度 0.7 以	y 率	常温伸び	0.2%耐力(MPa)			
例 No.	面積率(%)	上の硫化物/ 全硫化物(%)	(%)	(%)	350℃	450°C	500℃	
実施例 1	0.0		0.0	29.7	378	321	279	
実施例 2	0.0		0.0	28.1	369	331	286	
実施例3	0.1	96	0.0	24.5	401	341	298	
実施例 4	1.1	88	0.0	8.8	467	387	354	
実施例 5	1.3	85	0.0	7.9	488	401	384	
実施例 6	1.7	84	0.0	3.7	504_	410	345	
実施例7	0.3	87	0.0	23.5	412	356	308	
実施例8	0.3	88	0.0	19.6	433	370	312	
実施例 9	0.3	88	0.0	12.4	510	403	336	
実施例 10	1.2	81	0.0	3.0	521	435	356	
実施例 11	0.4	88	0.0	9.8	567	452	374	
実施例 12	0.2	90	0.0	5.0	753	525	457	
実施例 13	0.3	87	0.0	6.3	455	398	345	
実施例 14	0.2	85.1	0.0	8.7	411	366	301	
実施例 15	0.6	90	0.0	14.6	450	374	310	
実施例 16*	0.6	88.9	0.0	13.3	410	322	298	
実施例 17	1.1	84	0.0	2.2	743	510	420	
実施例 18	1.0	88	0.0	4.0	576	453	378	
実施例 19	0.2	88	0.0	4.5	550	453	396	
実施例 20*	0.3	87	0.0	4.0	575	462	388	
比較例 1	0.2	92	0.0	18.0	399	354	308	
比較例 2	0.1	98	0.0	4.5	564	441	368	
比較例3	3.1	68	0.0	16.5	401	342	301	
比較例 4	3.2	62.5	0.0	7.9	470	388	312	
従来例 1	0.0	•	0.0	9.7	411	358	245	
従来例 2	0.7	54	0.1	16.8	449	377	303	

表3から明らかなように、実施例1~3を除いて全ての実施例では、硫化物の 面積率が0.2~3%の好ましい範囲内にあり、また実施例1及び2除いて全ての 5 実施例では、円形度0.7以上の硫化物の割合が70%以上の好ましい範囲内にあっ

た。オースデナイト率については、全ての実施例で0%であり、30%以下という 好ましい範囲内であった。常温伸び及び高温耐力に関しては、実施例1~20は 比較例1~4及び従来例1及び2とほぼ同等であった。

### (7) 高温剛性

5 高温剛性測定用試験片として、JIS Z 2280 の「金属材料の高温ヤング率試験方法」に従って、各サンプルから 1.5 mm×10 mm×60 mm の全面研磨加工した板状試験片を作製した。各試験片をそれぞれ 350℃、450℃及び 500℃の大気雰囲気の炉内に入れ、自由保持式静電駆動方式で加振して振動の共振周波数を検出し、共振周波数から縦弾性係数(GPa)を算出した。結果を表 4 に示す。

## 10 (8) 耐熱亀裂性

15

20

25

図 6 に示す熱亀裂試験装置 60 を用いて、耐熱亀裂性の試験を行った。熱亀裂試験装置 60 は、冷却水 62 を入れる昇降自在の水槽 61 と、高周波発振機 63 と、高周波発振機 63 に接続して高周波発振するコイル 64 と、試験片 67 を先端に取り付ける棒 66 と、棒 66 を回転自在に保持する軸 65 と、試験片 67 に貼り付ける熱電対 68 と、熱電対 68 に接続した温度データの記録計 69 とを有する。試験片 67 は直径 90 mm×厚さ 50 mm に加工した。

(1) 試験片 67 を水平にした状態で、高周波発振コイル 64 により試験片 67 の表面を 450℃に加熱し、(2) 試験片 67 を下方に旋回した後に水槽 61 を上昇させ (二点鎖線で示す)、常温の冷却水 62 により急冷し、(3) 水槽 61 を下降するとともに試験片 67 を元の水平状態に戻す工程からなる加熱冷却サイクル(5 秒)を 1000 回繰り返した後、耐熱亀裂性の指標として試験片断面の最大亀裂長さ (μm) を測定した。耐熱亀裂性の評価基準は以下の通りである。

◎:最大亀裂長さが 50 µm 以下

〇:最大亀裂長さが 50 µm 超で 100 µm 以下

Δ:最大亀裂長さが 100 µm 超で 150 µm 以下

×:最大亀裂長さが 150 µm 超

最大亀裂長さの測定結果及び耐熱亀裂性の評価結果を表 4 に示す。

(9) 常温~500℃の平均線膨張係数

直径 5 mm×厚さ 20 mm に加工した試験片を、熱機械分析装置(理学電機(株)

製、THEMOFLEX TAS-200 TAS8140C)を用いて、大気雰囲気中で昇温速度  $3\mathbb{C}/\mathcal{G}$ の条件で常温 $\sim 500\mathbb{C}$ の範囲で熱膨張量を測定した。得られた熱膨張量 から平均線膨張係数を求めた。結果を表 4 に示す。

5

表 4

A-1 3.7	 縦弾	性係数(G	Pa)	耐熱亀豕	製性	常温~500℃の平均線膨
例 No.	350℃	450°C	500℃	最大亀裂 長さ(µm)	評価	張係数(×10 <sup>-6</sup> ℃)
実施例 1	194	177	161	90	0	12.9
実施例 2	193	173	160	94	0	12.8
実施例 3	195	176	160	87	0	12.4
実施例 4	192	175	158	80	0	12.5
実施例 5	191	176	158	80	0	12.1
実施例 6	193	177	157	88	0	12.2
実施例 7	194	171	153	95	0	11.8
実施例8	196	172	153	94	0	11.9
実施例 9	197	173	155	55	0	12.1
実施例 10	197	164	157	51	0	12.5
実施例 11	198	168	156	47	0	12.4
実施例 12	197	168	158	50	0	11.9
実施例 13	199	173	154	90	0	12.6
実施例 14	195	173	155	89	0	12.8
実施例 15	194	172	155	87	0	12.6
実施例 16*	193	168	154	98	0	12.4
実施例 17	198	171	155	49	0	12.4
実施例 18	195	174	157	60	0	12.2
実施例 19	195	168	155	46	0	12.0
実施例 20*	195	168	155	46	0	12.0
比較例1	194	174	152	117	Δ	12.1
比較例 2	197	174	155	100	Δ	12.6
比較例 3	194	171	151	178	×	12.6
比較例 4	195	176	148	156	×	12.6
従来例1	175	160	135	325	×	13.1
従来例 2	194	174	155	121		14.0

高温剛性に関しては、実施例  $1\sim20$  は比較例  $1\sim4$  及び従来例 1 及び 2 とほぼ同等であった。しかし耐熱亀裂性に関しては、比較例  $1\sim4$  及び従来例 1 及び 2 ではいずれも最大亀裂長さが  $100~\mu m$  を超えていたのに対し、実施例  $1\sim20$  ではいずれも最大亀裂長さが  $100~\mu m$  未満であった。

5 これらの結果から、本発明の要件を満たすパーライト系鋳鋼は、他の材質と 同等の常温伸び、高温耐力及び高温剛性を有するとともに、他の材質より著し く優れた耐焼付性及び耐熱亀裂性を有することが分かる。

## 実施例 21~45、比較例 5~11

10 (1) サンプルの作製

表 5 は本実施例及び比較例に使用したサンプルの化学組成(質量%)を示す。 実施例 21~45 は、Cr 含有量が多い 8·M系鋳鋼(本発明の組成範囲内)からなるサンプルを示し、比較例 5~11 は本発明の組成範囲外の 8·M系鋳鋼のサンプルを示す。比較例 5 は C 及び S の含有量が少なすぎる鋳鋼であり、比較例 6 及び 7 は C の含有量が少なすぎ、S の含有量が多すぎる鋳鋼である。比較例 8~10 は S の含有量が多すぎる鋳鋼であり、比較例 11 は Nb の含有量が少なすぎる鋳鋼であり、比較例 12 は Nb の含有量が多すぎる鋳鋼である。

実施例  $21\sim45$  及び比較例  $5\sim11$  の鋳鋼を 100 kg 高周波溶解炉(塩基性ライニング)で溶解した後、1550℃以上で取鍋に出湯し、直ちに 1500℃以上で 1 インチソブロックに注湯した。実施例 31 及び比較例 6、 $8\sim10$  及び 12 以外の実施例及び比較例の鋳鋼に対して、鋳造後  $1000\sim1200$ ℃で 1 時間保持後急冷する固溶化熱処理を施した後、 $550\sim630$ ℃で  $2\sim4$  時間保持後空冷する時効処理を施した。熱処理した各鋳鋼の基地組織は $6\cdot7$ ェライト相及びマルテンサイト相を含有し、オーステナイト相が 30%未満であった。

15

20

表 5

/EI NT					Fe 以外·	 の化学組	成(質:	量%)			
例 No.	C	Si	Mn	S	Ni	$\mathbf{Cr}$	Cu	Nb	v	Ti	その他
実施例 21	0.10	0.15	0.21	0.005	0.48	5.87	0.04	0.05			-
実施例 22	0.12	0.18	0.35	0.027	0.51	6.24	0.03	0.15	•		
実施例 23	0.11	0.22	0.32	0.052	0.52	6.05	1.27	0.21	-	•	
実施例 24	0.13	0.21	0.31	0.054	1.79	8.26	2.14	0.38	-	-	-
実施例 25	0.24	0.35	0.42	0.102	2.84	12.48	2.53	0.51	-	-	-
実施例 26	0.39	1.02	0.98	0.148	3.15	13.51	2.76	3.49	-		-
実施例 27	0.55	1.92	1.95	0.197	5.76	18.24	3.97	4.95	•	•	<u> </u>
実施例 28	0.78	2.88	2.63	0.198	9.58	19.76	5.82	7.96	•	•	<u>-</u>
実施例 29	0.10	0.64	0.66	0.025	3.97	16.52	2.99	0.56	-	-	-
実施例 30	0.11	0.70	0.65	0.051	4.02	16.41	2.85	0.90	•	•	<u> </u>
実施例31*	0.11	0.70	0.65	0.051	4.02	16.41	2.85	0.90	•	-	-
実施例 32	0.27	0.65	0.50	0.060	3.87	15.92	2.99	2.60	•		-
実施例 33	0.47	0.66	0.59	0.060	3.91	16.65	2.75	4.99	-	•	<b>-</b>
実施例 34	0.17	0.68	0.56	0.052	3.93	16.64	2.88	1.55	-	•	-
実施例 35	0.16	0.61	0.49	0.063	4.56	14.77	3.12	1.46		•	-
実施例 36	0.17	0.66	0.44	0.128	3.98	16.50	2.97	1.55	-	•	-
実施例 37	0.18	0.55	0.65	0.198	3.96	16.44	3.05	1.57	•		<u> </u>
実施例 38	0.11	0.56	0.48	0.060	4.03	16.10	3.00	0.30	0.008	0.004	-
実施例 39	0.12	0.58	0.47	0.061	3.89	16.10	2.90	1.00	0.008	0.005	<u> </u>
実施例 40	0.29	0.57	0.47	0.066	5.00	16.46	3.00	2.47	0.009	0.008	Mg:0.032
実施例 41	0.18	0.56	0.48	0.060	3.76	16.37	3.00	1.59	0.008	0.005	Ca:0.034
実施例 42	0.43	0.55	0.50	0.071	4.00	15.50	2.80	4.10	0.009	0.007	-
実施例 43	0.12	0.72	0.58	0.053	3.97	16.25	2.76	0.90	-		Mo: 2.59
実施例 44	0.11	0.68	0.57	0.048	4.01	16.38	2.81	0.88	-	-	Co: 2.76
実施例 45	0.11	0.69	0.62	0.051	4.12	16.13	2.55	0.79	-	•	Al: 0.035
比較例 5	0.07	0.63	0.55	0.035	4.11	16.78	2.99	0.40	0.007	0.003	-
比較例 6*	0.07	0.60	0.41	0.220	3.94	16.60	3.00	0.31	0.008	0.005	-
比較例 7	0.07	0.60	0.41	0.290	3.94	16.60	3.00	0.31	0.007	0.005	-
比較例 8*	0.15	0.60	0.41	0.237	3.94	16.60	3.02	1.61	0.008	0.005	<u> </u>
比較例 9*	0.55	0.55	0.48	0.310	4.07	16.30	3.00	0.30	0.008	0.004	-
比較例10*	0.18	0.58	0.48	0.408	6.54	16.30	3.00	1.50	0.007	0.008	•
比較例 11	0.22	0.44	0.86	0.016	4.06	15.52	2.98	0.04		•	-
比較例12*	0.19	0.60	0.90	0.033	3.88	16.37	3.11	8.57		· •	-

注:\*熱処理なし。

表 5 (続き)

例 No.	C%+0.15Ni%-0.12Nb%(質量%)
実施例 21	0.17
実施例 22	0.18
実施例 23	0.16
実施例 24	0.35
実施例 25	0.60
実施例 26	0.44
実施例 27	0.82
実施例 28	1.26
実施例 29	0.63
実施例 30	0.61
実施例 31*	0.61
実施例 32	0.54
実施例 33	0.46
実施例 34	0.57
実施例 35	0.67
実施例 36	0.58
実施例 37	0.59
実施例 38	0.68
実施例 39	0.58
実施例 40	0.74
実施例 41	0.55
実施例 42	0.54
実施例 43	0.61
実施例 44	0.61
実施例 45	0.63
比較例 5	0.64
比較例 6*	0.62
比較例7	0.62
比較例 8*	0.55
比較例 9*	1.12
比較例 10*	0.98
比較例 11	0.82
比較例 12*	-0.26

## (2) 共晶炭化物及び共晶コロニーの解析

得られた各サンプルに対して、実施例1~20と同様に共晶炭化物の面積率(%) 及び平均円相当径(μm)、並びに面積50 μm²以上の共晶コロニーの数を測定した。 結果を表6に示す。但し、観察面のエッチング処理は混酸溶液(H<sub>2</sub>O:10 cm³、HCl:20 cm³、HNO<sub>3</sub>:4 cm³、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:1.3 cm³の混合溶液)で行った。 実施例41の鋳鋼の組織を図2(100倍の顕微鏡写真)及び図4(400倍の顕

微鏡写真)に示す。組織中には、基地組織であるマルテンサイト相 23、6 フェライト相 24、微細な共晶炭化物とマトリックス相 23 との集合体である共晶コロニー22、及び非金属介在物 25 が観察される。また図 4 には、共晶炭化物 41、共晶コロニー42、基地組織であるマルテンサイト相 43、及び非金属介在物 45 が観察される。

共晶炭化物の組成を、エネルギー分散型 X 線分光器付き電界放射型走査電子 顕微鏡 (FE-SEM EDS、(株)日立製作所製 S-4000、EDX KEVEX DELTA システム)を用いて分析した。その結果、共晶炭化物の組成は主に Nb 炭化物 (NbC) からなることが確認された。図3は、比較例5の光学顕微鏡写真(100倍)を 示す。この組織中には、基地組織であるマルテンサイト相33と 8・フェライト相 34、及び非金属介在物35が観察されるが、共晶炭化物は観察されない。

### (3) 耐焼付性

5

10

15

各サンプルに対して、ピストンとピストンピンの摺動に相当する往復動摩擦 摩耗試験と、ピストンとシリンダライナの摺動に相当するピンオンディスク試 験を行い、耐焼付性を評価した。

#### (a) 耐ピン焼付き性

実施例 1~20 と同様にして往復動摩擦摩耗試験を行い、以下の基準で耐ピン 焼付き性を評価した。

◎: 摩擦回数が 400 回以上

20 〇:摩擦回数が 300 回以上 400 回未満

△:摩擦回数が 200 回以上 300 回未満

×:摩擦回数が 200 回未満

#### (b) 耐ライナ焼付き性

実施例 1~20 と同様にしてピンオンディスク試験を行い、以下の基準で耐ラ 25 イナ焼付き性を評価した。

◎: 焼付き荷重が 120 kgf 以上

〇:焼付き荷重が 100 kgf 以上 120 kgf 未満

△: 焼付き荷重が 80 kgf 以上 100 kgf 未満

×:焼付き荷重が 80 kgf 未満

往復動摩擦摩耗試験及びピンオンディスク試験の結果を表6に示す。

表 6

	共晶	晶炭化物	共晶コロニー	耐ピン焼	——— 付性	耐ライナ焼	付性
例 No.	面積率 (%)	平均円相当 径( <b>µm</b> )	数 <sup>(1)</sup> (個/ mm²)	摩擦回数 (回)	評価	焼付き荷重 (Kgf)	評価
実施例 21	0.1	0.1	21	300	0	105	0
実施例 22	0.1	0.1	21	304	0	110	0
実施例 23	0.1	0.1	20	310	0	115	0
実施例 24	0.2	0.2	42	321	0	110	0
実施例 25	0.3	0.2	38	324	0	115	0
実施例 26	15.0	2.0	39	520	0	125	0
実施例 27	27.0	2.2	23	500	0	133	0
実施例 28	33.0	2.2	15	503	0	130	0
実施例 29	3.7	1	28	311	0	110	0
実施例 30	3.9	1.1	32	416	0	125	0
実施例 31*	3.9	1.1	32	416	0	125	0
実施例 32	8.1	2.1	69	588	0	133	0
実施例 33	32.8	3.3	12	502	0	122	0
実施例 34	4.6	1.4	50	521	0	130	0
実施例 35	4.9	1.3	52	523	0	129	0
実施例 36	4.9	1.3	55	533	0	131	0
実施例 37	4.7	1.4	54	541	0	131	0
実施例 38	0.1	0.1	5	305	0	110	0
実施例 39	1.2	0.5	55	310	0	115	0
実施例 40	7.1	1.8	35	540	0	125	0
実施例 41	5.0	1.5	55	521	0	130	0
実施例 42	27	3	18	510	0	120	0
実施例 43	5.0	1.3	52	520	0	123	0
実施例 44	4.6	1.2	53	500	0	120	0
実施例 45	4.7	1.2	50	512	0	135	0
比較例 5	0.0		-	210	Δ	88	Δ
比較例 6*	0	•	•	26	×	60	×
比較例7	0	•	•	30	×	66	×
比較例 8*	0.0	-	-	223	Δ	89	Δ
比較例 9*	0.1	0.12	3	33	×	80	Δ
比較例 10*	6	1.4	61	251	Δ	88	Δ
比較例 11	0.0	-	•	154	×	82	Δ
比較例 12*	35.7	3.3	9.0	275	Δ	103	0

注:(1)50 µm²以上の共晶コロニーの数。

5

表 6 から明らかなように、共晶炭化物の面積率は、実施例  $21\sim25$  及び 38 では 1%未満であるが、実施例  $26\sim37$ 、 $39\sim45$  では本発明の好ましい範囲( $1\sim35\%$ )内である。また共晶炭化物の平均円相当径については、実施例 33 以外い

ずれの実施例も本発明の好ましい範囲(3 µm 以下)内である。単位面積当たりの面積 50 µm²以上の共晶コロニーの数は、実施例 38 以外のいずれの実施例でも本発明の好ましい範囲(10 個/ mm²以上)内である。これに対して、比較例 9 及び 10(耐焼付性及び耐熱亀裂性に劣る)以外の比較例 5~12 はいずれも本発明の好ましい範囲外である。

表 6 から、往復動摩擦摩耗試験において実施例  $21\sim45$  はいずれも摩擦回数が 300 回以上と多く、優れた耐ピン焼付き性を有することが分かる。またピンオン ディスク試験において実施例  $21\sim45$  はいずれも焼付き荷重が 100 kgf 以上と大きく、優れた耐ライナ焼付き性を有することが分かる。これに対して、比較例  $5\sim12$  は、耐ピン焼付き性及び耐ライナ焼付き性のいずれも劣っていた。

共晶炭化物の面積率及び平均円相当径、並びに単位面積当たりの 50 µm²以上の共晶コロニーの数が大きいほど耐焼付性(耐ピン焼付き性及び耐ライナ焼付き性)が大きくなる傾向が認められた。

(4) 硫化物

5

10

- (a) 硫化物の面積率及び円形度 0.7 以上の硫化物の割合 実施例 1~20 と同様にして各サンプルの硫化物の面積率(%)及び円形度 0.7 以上の硫化物の割合を求めた。結果を表 7 に示す。
  - (5) 組織

実施例  $1\sim20$  と同様にして各サンプルのオーステナイト率( $\gamma$  率)を測定し 20 た。結果を表 7 に示す。

(6) 常温伸び及び高温耐力

実施例  $1\sim20$  と同様にして各サンプルの 25  $^{\circ}$  に示す。 25  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

25

表 7

例 No.	硫化物の 面積率	円形度 0.7 以上 の硫化物/全硫	γ <b>率</b>			0.2%耐力(MPa)			
p4 140.	(%)	化物(%)	(%)	(%)	350℃	450℃	500℃		
実施例 21	0.1	98	0.0	27.8	502	415	375		
実施例 22	0.2	84	0.0	23.0	512	431	388		
実施例 23	0.5	88	0.0	23.6	488	405	370		
実施例 24	0.6	84	0.0	21.6	553	451	401		
実施例 25	0.8	85	1.0	20.0	563	460	421		
実施例 26	1.2	75	4.0	14.7	642	622	531		
実施例 27	2.7	74	12.0	15.6	470	387	364		
実施例 28	2.9	70	29.9	9.7	321	287	286		
実施例 29	0.2	86	6.2	16.2	781	721	622		
実施例 30	0.8	87	4.2	16.5	631	611	528		
実施例 31*	0.8	87	4.2	16.5	631	611	528		
実施例 32	0.8	87	2.2	9.8	625	604	512		
実施例 33	0.8	86	3.6	3.5	655	633	551		
実施例 34	0.5	95	6.5	12.4	771	692	621		
実施例 35	0.7	88	6.0	10.9	681	633	554		
実施例 36	1.1	84	7.5	9.5	696	622	541		
実施例 37	3.0	70	6.0	6.4	542	465	367		
実施例 38	1	88.9	12.0	16.1	531	455	358		
実施例 39	0.9	92.5	10.0	15.5	661	610	544		
実施例 40	1	87.7	28.8	9.8	686	623	545		
実施例 41	0.8	81	5.8	9.9	677	633	541		
実施例 42	1.1	88	6.6	2.6	645	611	533		
実施例 43	0.6	88	3.2	10.3	655	621	535		
実施例 44	0.5	84	4.0	9.7	661	629	541		
実施例 45	0.5	89	4.0	12.5	630	605	526		
比較例 5	0.2	86.4	6.2	16.2	781	721	622		
比較例 6*	2.8	66.7	8.7	10.5	671	610	510		
比較例7	3.1	65	11	10.1	665	606	503		
比較例 8*	2.8	67	8.7	11.1	671	610	510		
比較例 9*	3.3	61.3	96	12.2	446	437	398		
比較例 10*	3.8	58.9	33.1	11.6	512	468	432		
比較例 11	0.1	89	18.2	12.1	621	601	561		
比較例 12*	0.2	90	7.7	1.1	633	608	541		

表7から明らかなように、実施例21以外の全ての実施例では、硫化物の面積率が0.2~3%の好ましい範囲内にあり、また全ての実施例では、円形度0.7以 上の硫化物の割合が70%以上の好ましい範囲内にあった。オーステナイト率については、全ての実施例が30%未満という本発明の好ましい範囲内にあった。

常温伸び及び高温耐力に関しては、実施例  $21\sim45$  は比較例  $5\sim12$  と同等以上であった。

(7) 高温剛性

実施例 1~20 と同様にして各サンプルの縦弾性係数(GPa)を測定した。結 果を表 8 に示す。

(8) 耐熱亀裂性

実施例  $1\sim20$  と同様にして各サンプルの最大亀裂長さ( $\mu m$ )を測定し、以下の基準で評価した。

◎:最大亀裂長さが 50 µm 以下

10 O:最大亀裂長さが 50 µm 超で 100 µm 以下

Δ:最大亀裂長さが 100 μm 超で 150 μm 以下

×:最大亀裂長さが 150 µm 超

最大亀裂長さの測定結果及び耐熱亀裂性の評価結果を表8に示す。

(9) 常温~500℃の平均線膨張係数

15 実施例1~20と同様にして各サンプルの常温~500℃の平均線膨張係数を求めた。結果を表8に示す。

表 8

m v	縦弾性係数 (GPa)			耐熱亀裂性		常温~500℃平均線膨	
例 No.	350℃	450°C	500℃	最大亀裂 長さ(µm)	評価	張係数(×10·6/℃)	
実施例 21	197	177	161	98	0	12.1	
実施例 22	198	178	163	95	0	12.5	
実施例 23	199	177	162	90	0	12.2	
実施例 24	197	177	155	78	0	12.3	
実施例 25	197	176	154	47	0	12.3	
実施例 26	196	177	156	44	0	12.2	
実施例 27	196	176	159	54	0	12.1	
実施例 28	197	172	159	87	0	12.1	
実施例 29	195	182	161	33	0	12.1	
実施例 30	197	184	151	62	0	11.9	
実施例 31*	197	184	151	62	0	11.9	
実施例 32	194	170	153	48	0	12.0	
実施例 33	196	171	152	97	0	12.1	
実施例 34	191	176	163	27	0	12.1	
実施例 35	196	177	156	40	0	12.1	
実施例 36	190	178	155	42	0	12.5	
実施例 37	190	175	161	80	0	12.4	
実施例 38	190	177	156	31	0	11.8	
実施例 39	195	170	155	20	0	11.6	
実施例 40	193	177	155	54	0	12.5	
実施例 41	193	175	165	26	0	12.6	
実施例 42	190	178	158	44	0	11.5	
実施例 43	195	176	155	41	0	12.2	
実施例 44	192	176	156	42	0	12.3	
実施例 45	191	177	157	50	0	12.1	
比較例 5	195	182	161	35	0	12.1	
比較例 6*	169	158	138	162	×	11.5	
比較例7	171	155	136	179	×	12.5	
比較例 8*	169	158	138	162	×	11.5	
比較例 9*	162	154	132	110	Δ	18	
比較例 10*	164	156	135	122	Δ	17.2	
比較例 11	193	171	150	168	×	12.4	
比較例 12*	194	171	149	150	· Δ	12.2	

高温剛性に関しては、実施例  $21\sim45$  はいずれも 140 GPa 以上という本発明 の好ましい範囲内であった。耐熱亀裂性に関しても、実施例  $21\sim45$  はいずれも 優れていた。これに対して、比較例  $6\sim12$  ではいずれも最大亀裂長さが 100  $\mu$ m を超えていた。比較例 5 は最大亀裂長さが 35  $\mu$ m と小さかったが、耐焼付性に 劣っていた。

5

これらの結果から、本発明の要件を満たすマルテンサイト系鋳鋼は、他の材質と同等以上の常温伸び、高温耐力及び高温剛性を有するとともに、他の材質より著しく優れた耐焼付性及び耐熱亀裂性を有することが分かる。

#### 5 実施例 46

10

0.24 質量%の C、0.61 質量%の Si、0.57 質量%の Mn、3.87 質量%の Ni、15.92 質量%の Cr、2.99 質量%の Cu、2.10 質量%の Nb、及び 0.072 質量%の S を含有するマルテンサイト系鋳鋼を用いて、図 1 に示すピストン 10 を一体的に鋳造した。このピストン 10 は、頭部 11、スカート部 12、冷却空洞部 13、ピンボス部 14、ピン嵌合内径 14d、燃焼室 15、頂面 16、リップ 17、トップランド 18、及びリング溝 19 を有する。10h はコンプレッションハイトを表し、D は外径を表す。

上記鋳鋼の特性は以下の通りであった。

共晶炭化物の面積率:7.7%

15 共晶炭化物の平均円相当径: 2.0 um

面積が 50 um<sup>2</sup>以上の共晶コロニー数:50 個/mm<sup>2</sup>

耐ピン焼付性(摩擦回数):561回

耐ライナ焼付性(焼付き荷重): 130 Kgf

硫化物の面積率:0.7%

20 円形度 0.7 以上の硫化物/全硫化物:86%

ν率: 6.1%

常温伸び:9.8%

0.2%耐力

at 350°C: 625 MPa

25 at 450°C : 604 MPa

at 500°C: 512 MPa

縦弾性係数

at 350°C: 194 GPa

at 450°C: 170 GPa

at 500°C: 153 GPa

耐熱亀裂性(最大亀裂長さ): 48 µm

常温~500℃平均線膨張係数:12.1×10<sup>-6</sup>/℃

上記鋳鋼を 1610℃で取鍋に出湯し、図 1 に示すピストン形状のキャビティを有する砂鋳型に 1520℃で注湯した。鋳造後、1040℃に 1 時間保持した後急冷する固溶化熱処理を行い、さらに 600℃で 4 時間保持後空冷する時効処理を行った。次いでピストン 10 の外周に切削加工及び研削加工を行った。軽量化を図るため、ピストン 10 の主要部の平均肉厚を 3.0 mm 以下とした。鋳造工程で引け巣、湯廻り不良、ガス欠陥等の問題となる鋳造欠陥は発生せず、また加工工程においても切削不具合や加工工具の異常摩耗等の不具合は生じなかった。

得られたピストン 10 のスカート部 12、ピンボス部 14 及びリング溝 19 において、共晶炭化物の面積率は  $3.2\sim12.6\%$ であり、共晶炭化物の平均円相当径は  $1.8\sim2.4~\mu m$  であり、単位面積当たりの面積  $50~\mu m^2$ 以上の共晶コロニー数は  $48\sim72$  個 $/~mm^2$ であった。

15 得られたピストン 10 を 10,000 ccの 6 気筒ディーゼルエンジンに搭載して、ピストン温度 452℃、及び燃焼圧力 20 MPa の条件で、400 時間の耐久試験を実施した。耐久試験中にブローバイや焼付き等の不具合は生じなかった。また耐久試験後にピストン 10 の状態を観察したところ、スカート部 12、ピンボス部14 等に摩耗、カジリ、破損等がなく、またリップ 17 に熱亀裂がなかった。

20

25

5

10

#### 比較例 13

従来例1の鋳鉄を使用して、実施例46と同様にピストンを作製した。得られたピストンは、スカート部、ピンボス部及びリング溝の任意のいずれにも共晶炭化物が観察されなかった。このピストンに対して実施例46と同じ条件で耐久試験を行ったところ、試験開始5時間後に異常音が生じ、エンジンの出力が低下したため、耐久試験を中止した。耐久試験後のピストンの状態を観察したところ、スカート部に強い当りを示すスカッフ痕が見られ、リップには微小な熱亀裂が発生していた。この耐久試験結果から、黒鉛の自己潤滑性により耐焼付性が比較的良好な従来例1の鋳鉄からなるピストンでも、主要部の平均肉厚を

3.0 mm 以下とすると、ピストン温度 450℃以上、及び燃焼圧力 20 MPa 以上という過酷な条件では耐熱性、耐久性及び耐焼付性が不足することが分かる。

上記の通り、本発明の内燃機関用ピストンは、良好な常温伸びを有するとともに、ピストン温度が 450℃以上で燃焼圧力が 20 MPa 以上という過酷な条件でも十分な高温耐力、高温剛性、耐焼付性及び耐熱亀裂性を有する。このような内燃機関用ピストンは自動車用エンジン、特にディーゼルエンジンに好適である。

5

#### 請求の範囲

- 1. 一体的に鋳造された鋳鋼からなることを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 2. 請求項1に記載の内燃機関用ピストンにおいて、頭部と、ピンボス部と、 スカート部とが一体的に鋳造されていることを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 5 3. 請求項2に記載の内燃機関用ピストンにおいて、さらに冷却空洞部を有 し、一体的に鋳造されていることを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 4. 請求項3に記載の内燃機関用ピストンにおいて、ディーゼルエンジン用 ピストンであり、頭部に燃焼室を有し、前記燃焼室の近傍に冷却空洞部が形成 されていることを内燃機関用ピストン。
- 10 5. 一体的に鋳造された鋳鋼からなる内燃機関用ピストンであって、前記鋳鋼が、質量比で、C:0.8%以下、Si:3%以下、Mn:3%以下、S:0.2%以下、Ni:3%以下、Cr:6%以下、Cu:6%以下、Nb:0.01~3%、残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 15 6. 請求項5に記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳鋼が、質量比で、C:0.1~0.55%、Si:0.2~2%、Mn:0.3~3%、S:0.005%超で0.2%以下、Ni:1%以下、Cr:3%以下、Cu:1~4%、Nb:0.1~3%、残部実質的にFe及び不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 20 7. 一体的に鋳造された鋳鋼からなる内燃機関用ピストンであって、前記鋳鋼が、質量比で、C:0.1~0.8%、Si:3%以下、Mn:3%以下、S:0.2%以下、Ni:10%以下、Cr:30%以下、Cu:6%以下、Nb:0.05~8%、残部実質的にFe 及び不可避的不純物からなる組成を有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 25 8. 請求項7に記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳鋼が、質量比で、 C:0.1~0.55%、Si:0.2~2%、Mn:0.3~3%、S:0.05~0.2%、Ni:0.5~6%、 Cr:6~20%、Cu:1~4%、Nb:0.2~5%、残部実質的にFe 及び不可避的不 純物からなる組成を有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 9. 請求項7又は8に記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳鋼が、質

量比で、C、Ni、Nb を 0.05< (C%+0.15Ni%−0.12Nb%) ≦0.8 の範囲で含有することを特徴とする内燃機関用ピストン。

10. 請求項7~9のいずれかに記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳鋼は、基地組織のオーステナイト相が30%未満であることを特徴とする内燃機関用ピストン。

5

15

20

25

- 11. 請求項  $5\sim10$  のいずれかに記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳鋼がさらにV及び/又はTi を 0.5 質量%以下含有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 12. 請求項 5~11 のいずれかに記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳10 鋼がさらに Al、Mg 及び Ca の少なくとも 1 種を 0.04 質量%以下含有することを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 13. 一体的に鋳造された鋳鋼からなる内燃機関用ピストンであって、前記鋳 鋼組織中の共晶炭化物が面積率で1~35%であり、前記共晶炭化物が共晶コロ ニー (共晶炭化物とマトリックス相の集合体)を形成した組織を有することを 特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 14. 請求項 13 に記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記共晶炭化物の平均 円相当径が 3 µm 以下であることを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 15. 請求項 13 又は 14 に記載の内燃機関用ピストンにおいて、50 μm²以上の面積を有する共晶コロニーの数が 1 mm² の組織断面中に 10 個以上であることを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 16. 請求項 13~15 のいずれかに記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記共晶炭化物が Nb 炭化物を含むことを特徴とする内燃機関用ピストン。
  - 17. 一体的に鋳造された鋳鋼からなる内燃機関用ピストンであって、前記鋳 鋼組織中の硫化物の面積率が 0.2~3.0%で、全硫化物の数に対する円形度 0.7 以上の硫化物の数が 70%以上であることを特徴とする内燃機関用ピストン。
- 18. 請求項 17 に記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記硫化物は Mn 及び

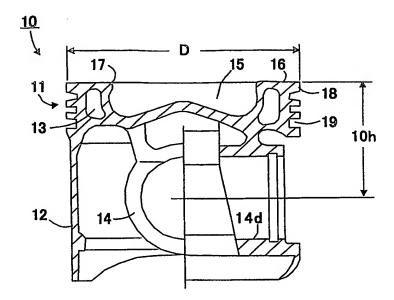
/又は Cr を含むことを特徴とする内燃機関用ピストン。

19. 請求項 5~18 のいずれかに記載の内燃機関用ピストンにおいて、前記鋳 鋼が 350℃~500℃の範囲において 350 MPa 以上の 0.2%耐力及び 140 GPa 以

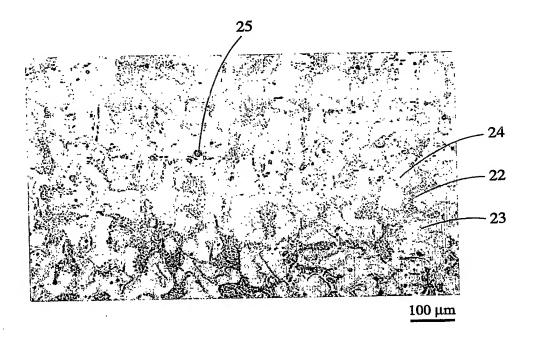
上の縦弾性係数を有し、かつ常温~500℃の平均線膨張係数が 10~16×10<sup>-6</sup>/℃ であることを特徴とする内燃機関用ピストン。

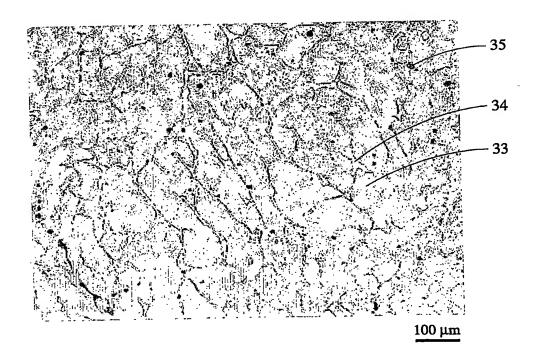
- 20. 請求項 5 又は 6 に記載の内燃機関用ピストンを製造する方法であって、 前記鋳鋼を鋳造後 850℃以上に保持してから空冷することを特徴とする方法。
- 5 21. 請求項 7~10 のいずれかに記載の内燃機関用ピストンを製造する方法であって、前記鋳鋼を鋳造後 450℃以上に保持してから空冷することを特徴とする方法。
  - 22. 請求項 21 に記載の内燃機関用ピストンの製造方法において、前記鋳鋼を 鋳造後、1000℃以上に保持して急冷した後、450℃以上に保持してから空冷する ことを特徴とする内燃機関用ピストンの製造方法。

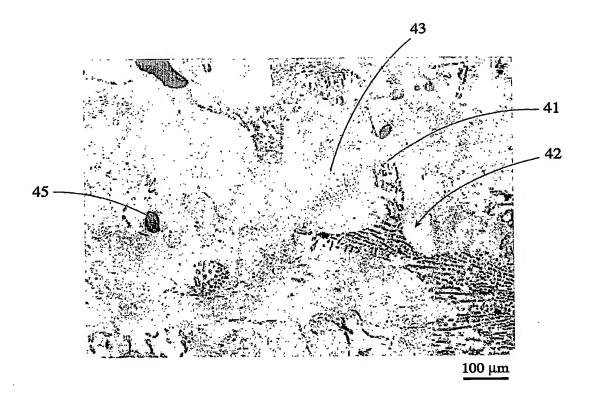
10



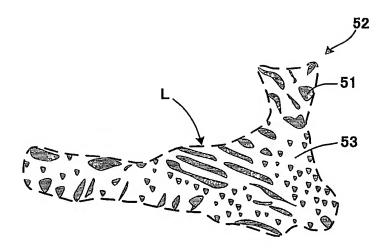
# 図2







# 図5



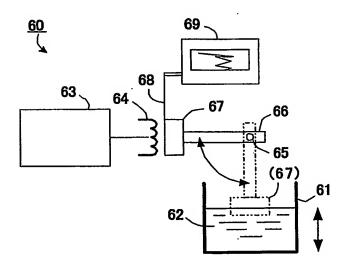
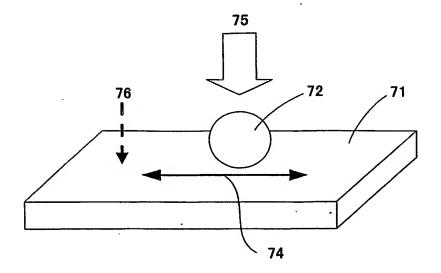
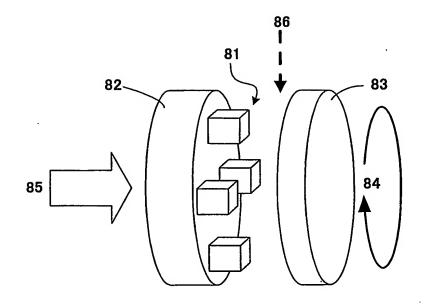
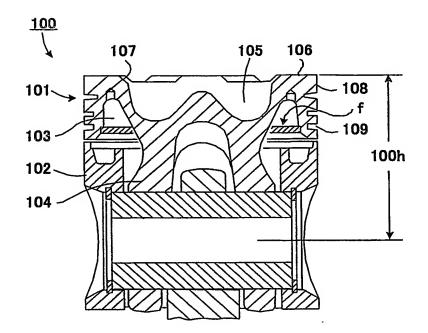


図7







### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/004629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> F02F3/00, F16J1/01, B22C9/22, B22D30/00, C21D6/00, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/14								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED								
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> F02F3/00, F16J1/01, B22C9/22, B22D30/00, C21D6/00, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/14								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)								
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category*	Citation of document, with indication, where app	Relevant to claim No.						
Y A	JP 61-190150 A (Yanmar Diesel Engine Co., Ltd.), 23 August, 1986 (23.08.86), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)							
Y A	JP 5-230596 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 September, 1993 (07.09.93), Full text (Family: none)							
	<u> </u>	See retent femily onney						
* Special cate	ocuments are listed in the continuation of Box C.	"T" later document published after the int date and not in conflict with the applic	cation but cited to understand					
to be of part	lefining the general state of the art which is not considered ticular relevance ication or patent but published on or after the international	<ul> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>						
"L" document v cited to est special reas	which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means							
"P" document p	published prior to the international filing date but later than date claimed							
Date of the actual completion of the international search 16 August, 2004 (16.08.04)		Date of mailing of the international search report 31 August, 2004 (31.08.04)						
Name and maili Japane	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer						
Facsimile No. Telephone No.  Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)								

国際出願番号 PCT/JP2004/004629

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 F02F3/00, F16J1/01, B22C9/22, B22D30/00, C21D6/00, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/14 B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. 7 F02F3/00, F16J1/01, B22C9/22, B22D30/00, C21D6/00, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/14 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) C. 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 Y IP 61-190150 A (ヤンマーディーゼル株式会社) 1-9, 11 1986.08.23, 全文, 図1-3 (ファミリーなし) 10. 12-22  $\mathbf{A}$ Y JP 5-230596 A (日立金属株式会社) 1-9, 11 1993.09.07. 全文(ファミリーなし) 10. 12-22 Α C欄の続きにも文献が列挙されている。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査報告の発送日 31.8.2004 国際調査を完了した日 16.08.2004 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 3 G 3111 ·日本国特許庁(ISA/JP) 関 義彦 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3355